

### 第3章 電子の波動

Newtonによる光の粒子説は Young の光の干渉の発見によって、波であることが明らかになりました。それは、1800年代はじめの頃でした。ところが、1900年に入り、光電効果<sup>1</sup>という現象を詳しく調べられました。そうすると、光のエネルギーの受け渡しは、光の振動数を単位 ( $h\nu$ ) として行われるため粒子の性質があることがわかりました（しかも  $h\nu$ 以下に分割できないので素粒子なのです!）。de Broglie は、波と考えられている光に粒子の性質があるなら、電子などの粒子には波の性質があるかもしれないと考え、粒子の波長を求める式を提出しました。これは実験で正しいことが確かめられました。これを基に、Schrödinger<sup>2</sup> は電子の波動方程式である有名な Schrödinger 方程式を導入しました。Schrödinger 方程式の正しさが実証されて、現在では、原子や分子の状態は Schrödinger 方程式とよばれる形式の方程式で記述されるとされています。したがって、原子・分子に関する現象を理解することはこの方程式の解き方と結果の解釈の仕方がキーポイントとなります。

#### 3. 1. 波動に関する用語

Schrödinger 方程式を理解するため、ある程度波動に関する知識が必要です。Schrödinger 方程式に入る準備として単純な例をあげて波動と波動方程式を説明します。

**波 (wave)** の表現として最も単純なものは**正弦波 (sinusoidal wave)** ですが、これには波に関するすべての特質が含まれています。正弦波を用いて波動で用いられる用語を説明します。

波束の説明 (2.13) にありましたように、波の波形は時間がたっても不変で、**周期的 (periodic)** です。それ以外の波、たとえば時間とともに減衰する波や空間のある部分にしか存在しない波は**純粋な波ではなく、何種類かの波が混合したものです**。

純粋な波について考えましょう。一周期の距離（山から次の山または谷から次の谷まで）を**波長 (wavelength, 単位 m)** といい、 $\lambda$ (ラムダ)で表す習慣になっています。

一周期の時間を**周期 (periodicity, 単位 s) :  $T$** で表します。進行方向の  $x$  座標上のある一点では、波は時間とともに上下に振動します (図 3-1)。一秒間に振動する数を**振動数 (または周波数)  $\nu$  (frequency, 単位  $s^{-1}$ )** といい、 $\nu$ と  $T$ の間には、

$$T = \frac{1}{\nu} \quad 3-1$$

の関係があります。図 3-1 に示す波は、 $\sin$  関数 (3-2 式) で表すことができます。このように波の特質を数学的に表現したものを**波動関数 (wavefunction)** とよびます。

$$\Psi = A \sin 2\pi \left( \frac{x - ut}{\lambda} \right) \quad 3-2$$

$A$  は変位の最大 (最小) 値で**振幅 (amplitude)** とよばれ、 $u$  は波の伝播速度、 $t$  は時間 (単位 s) です。3-2 式は、

$$\Psi = A \sin(kx - \omega t) \quad 3-3$$

の形にも書かれます。ここで  $k$  および  $\omega$ (オメガ) は、それぞれ**波数 (wave number, 単位  $m^{-1}$ )** および**角振動数 (angular frequency, 単位  $s^{-1}$ )** とよばれ、

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad 3-4$$

$$\omega = 2\pi\nu \quad 3-5$$

の関係があります。さらに波の**伝播速度 (propagation velocity, 単位  $m \cdot s^{-1}$ )**  $u$  は、波長  $\times$  振動数ですので、3-6 式で表されます。

$$u = \nu\lambda = \frac{\omega}{k} \quad 3-6$$

1 photoelectron effect: 金属板に強い光をあてると金属から電子が飛び出し、金属板が正の電荷を帯びる現象。

2 Ervin Schrödinger (1887-1961), オーストリア。

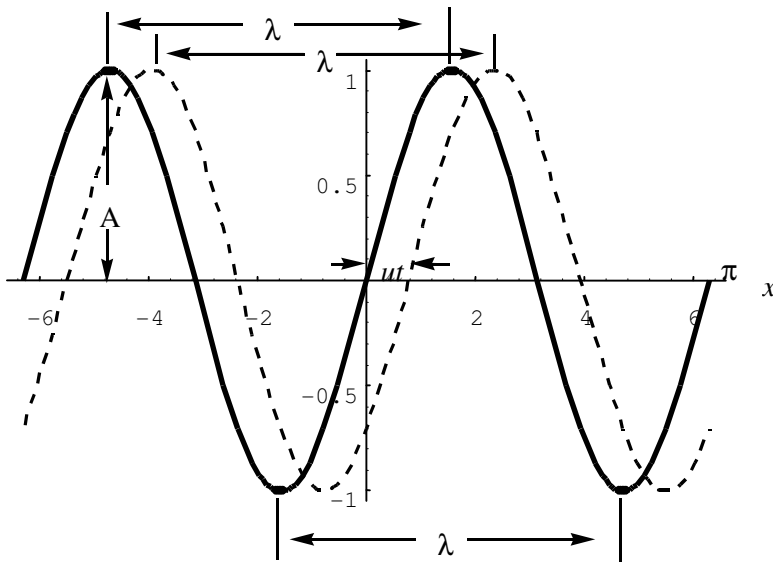


図 3-1. 正弦波における振幅，波長，伝播速度

### 3. 2. 波動方程式

水面を広がる波，ギター弦の振動は直接我々が感じることができる波の例です。光や電波は直接「波」を感じることはできませんが，**電磁波 (electromagnetic wave)** とよばれる波です。これらは，みかけは異なりますが，みな同じ形式の方程式（波動方程式）に従います。波動方程式は 3-7 式で表されます。

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad 3-7$$

ここで  $x, y, z$  は空間座標， $t$  は時間（時刻）， $u$  は波の進行（伝播）速度です。 $\psi$  は波動関数で，この中に波の振幅，波長，位相等，波に関する情報が含まれています。波動関数の記号は通常  $\Psi$ （プサイ）， $\Phi$ （ファイ）， $\psi$ （プサイ）， $\phi$ （ファイ）， $\varphi$ （ファイ）， $\chi$ （カイ， $x$  と混同しないように！）などのギリシャ文字が用いられます。 $x$  軸のみを進む波ではその波動方程式は 1 次元の波動方程式 3-8 式となります。

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad 3-8$$

\*\*\*\*\*

偏微分記号について

3-7 式や 3-8 式で現れる偏微分記号について説明しましょう。偏微分記号  $\partial$  は，複数の変数を持つ関数を，対象とする変数以外を定数とみなして微分するのです。例として， $f(x, y) = 2x^2 + 3y$  を偏微分します。

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} &= 4x & \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2} &= 4 \\ \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} &= 3 \end{aligned}$$

\*\*\*\*\*

ある波の特質を明らかにするためにはその波動関数  $\psi$  を求める必要があります。 $\psi$  から具体的な系の性質をもとめる方法は後に述べます。 $\psi$  は 3-7 式あるいは 1 次元の場合は 3-8 式を満たすので，それらの方程式を満たし，さらに与えられた条件，例えば波の存在する範囲，波の強さを設定し波動関数を求めるのです。3-7 式の左辺は表記上面倒なので次のような略記の記号が導入されています。

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \equiv \nabla^2 \psi \quad 3-9$$

$\nabla^2$  は **ラプラシアン (Laplacian)** とよばれ，このように数や関数を操作する記号を一般に **演算子**

(operator)<sup>3</sup>といます。3-7式はラプラシアン表現を用いると、

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad 3-10$$

となり、簡単な表現になります。

これらの解は、2階微分して元の関数に戻る関数ですので、sin や cos 等の三角関数や e(exponential) が考えられます。

### 3. 3. 電子の波動方程式

振動数  $\nu$  が一定な**単色波 (monochromatic wave)** の波動関数  $\Psi(r,t)$  は、位置 ( $r$ ) と時間 ( $t$ ) の関数となります。位置と時間は独立した変数ですので、位置のみの関数 ( $\phi(\mathbf{r})$ ) と時間のみの関数 ( $e^{-i\alpha t}$ ) の積の形に表すことができます。

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \phi(\mathbf{r})e^{-2\pi i \nu t} \equiv \phi(\mathbf{r})e^{-i\alpha t} \quad 3-11$$

$\mathbf{r}$  はベクトルで、空間座標  $x, y, z$  をまとめて表したものです。  $x$  座標のみを考慮する場合は  $\mathbf{r}$  を  $x$  で置き換えます。

3-11 を 3-7 式に代入すると、 $\phi(\mathbf{r})$  に関する方程式、

$$\nabla^2 \phi + \frac{4\pi^2 \nu^2}{u^2} \phi = 0 \quad 3-12$$

が得られます。(  $\phi$  の変数  $\mathbf{r}$  を省略します。 )  $u = \nu \lambda$  の関係より、

$$\nabla^2 \phi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \phi = 0 \quad 3-13$$

となります。

### 3. 4. 水素原子の Schrödinger 方程式

いま質量  $m$ 、運動量  $p$  を有する 1 個の電子が、陽子が与える**静電場**<sup>4</sup>の中にあつた場合 (水素原子) について考えます。話を単純にするため、陽子は動かないものとします (原子核の質量はもっとも小さな原子核 (水素原子核) ですら、電子の約 1836 倍ですのでこのような近似をしても大きな誤差は出ません。この近似を **Born-Oppenheimer 近似** といいます<sup>5</sup>)。  $\lambda$  と  $\pi$  との間には de Broglie の関係式  $\lambda = h/p$  があるので 3-12 式は、

$$\nabla^2 \phi + \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \phi \equiv \nabla^2 \phi + \frac{p^2}{\hbar^2} \phi = 0 \quad 3-14$$

となります。上式で、 $\hbar = h / 2\pi$  です。電子のエネルギー  $\varepsilon$  は運動エネルギーと位置エネルギー  $V(\mathbf{r})$  との和です。したがって、

$$\varepsilon = \frac{mu^2}{2} + V(\mathbf{r}) \quad 3-15$$

これより  $p^2 = 2m(\varepsilon - V(r))$  を得ますので、これを 3-12 式に代入すると、

$$\nabla^2 \phi + \frac{2m}{\hbar^2} \{\varepsilon - V(\mathbf{r})\} \phi = 0 \quad 3-16$$

が得られます。この式を移項し、

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \phi = \varepsilon \phi \quad 3-17$$

と表現します。さらに左辺の { } の中を  $H$  で表し、

$$H\phi = \varepsilon \phi \quad 3-18$$

とも書きあらわされます。3-16~3-18 式を、時間を含まない Schrödinger 方程式とよびます。

3 四則演算記号,  $\nabla$ ,  $\Delta$  も演算子です。

4 electrostatic field : 陽子があり、その近くに電子があると負の電荷を持つ電子との間に力が働きます。電荷の持つ粒子が与える環境を静電場とといいます。

5 電子は質量  $M$  の核と質量  $m$  の電子の重心を中心に運動するので、換算質量  $\mu (= (M \cdot m) / (M+m))$  を用いますが、 $m$  に比して  $M$  は無限大 ( $\mu \approx m$ ) として議論します。

3-18 式は、関数  $\phi$  に  $H$  という演算を行うと元の関数 ( $\phi$ ) の定数倍 ( $\epsilon$ ) という形をしています。このような方程式 (問題) を数学では **固有値問題 (eigenvalue problem)** といい、 $\phi$  は  $H$  の **固有関数 (eigenfunction)**、 $\epsilon$  を **固有値 (eigenvalue)** といいます。

$\epsilon = h\nu$  を 3-11 式に代入すると、

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r})e^{-i\epsilon t/\hbar} \quad 3-19$$

となります。これを  $t$  で微分すると、

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \epsilon \psi \quad 3-20$$

が得られます。3-17 式の両辺に  $\exp(-i\epsilon t/\hbar)$  を掛け、右辺に 3-20 式を用いると、

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad 3-21$$

を得ます。これが、時間を含む Schrödinger 方程式です。3-21 式のポテンシャルエネルギーに対応する項が  $V(\mathbf{r}, t)$  となり、時間で変化する系であることに注意してください。原子・分子は時間による変化のない [この状態を **定常状態 (stationary state)** といいます] 系ですので、3-21 式を扱う必要はほとんどありません。

陽子の与える静電場の中を運動している電子 (水素原子) の Schrödinger 方程式は以上のように導きました。この方程式を、波動関数に求められる条件 (波動関数の範囲、連続性、一価の値をとる (これらの意味は後章で述べます) のもとで解くと、水素原子の電子に対する波動関数が得られるのです。

以上の議論ではあたかも理論的に 3-16 や 3-21 式を導き出したように見えますが、Schrödinger は de Broglie の物質波の考え方を基にして、もし電子が波動ならそれらの方程式に従うのではないかと考えました。その考えが正しいかあるいは誤っているかは実験によって確かめられなければなりません。実際に水素原子の Schrödinger 方程式を解き<sup>6</sup>実験結果と比較したところ、すべての点で正確に一致しました。それで Schrödinger の方法が正しいことが証明されたのです。現在では、原子以上の問題は Schrödinger の方法で解決でき、結果は絶対に正しいと信じられています。

### 3. 5. 水素分子の Schrödinger 方程式

3-16 や 3-21 式で示される Schrödinger 方程式は 1 個の電子に関するものですが、複数の原子核、複数の電子からなる系の Schrödinger 方程式を  $H_2$  分子を例に考えましょう。水素分子には、2 個の原子核 (それらを A, B とし、質量を  $M$  とします)、2 個の電子 (それらを 1, 2 とし、質量を  $m$  とします) が含まれ、A と B の核間距離は約  $0.75\text{Å}$  です。原子核間の距離を  $R_{AB}$ 、その他の粒子間の距離を  $r$  と添字 (例  $r_{1A}$  は電子 1 と原子核 A との距離) で表します。  $H_2$  分子に含まれるすべてのエネルギー項を図 3-2 に示します。

$H_2$  分子のエネルギーを古典力学で表す場合はこれらの項目の総和 ( $E$ ) となります。  $E$  を **全エネルギー (total energy)** といいます。

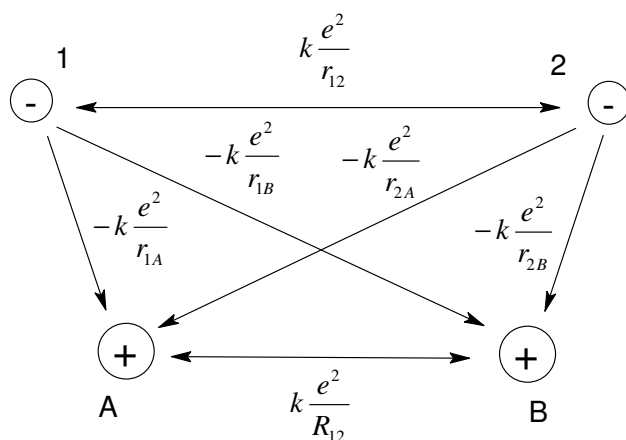


図 3-9.  $H_2$  分子に含まれるすべてのエネルギー項

6 水素原子の Schrodinger 方式の解き方の概略は第5章で述べます。

$$E = \frac{1}{2}MU_A^2 + \frac{1}{2}MU_B^2 + \frac{1}{2}mu_1^2 + \frac{1}{2}mu_2^2 + k \left( -\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right) \quad 3-22$$

この式で、 $U$ は原子核の運動速度、 $u$ は電子の運動速度を表します。なお、 $k$ は $1/(4\pi\epsilon_0)$ です（2-1式を参照）。

原子核は動かないという近似（Born-Oppenheimer近似）を用いると、 $U_A=U_B=0$ ですので、

$$E = \frac{1}{2}mu_1^2 + \frac{1}{2}mu_2^2 + k \left( -\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right) \quad 3-23$$

となります。上式で、第1、2項は電子の運動エネルギー（ $T$ ）です。 $k$ でくくった括弧の中の第1~4項までは、1個の電子（電子1あるいは2）と原子核のポテンシャルエネルギーですので、これらの項

はまとめて**1電子ポテンシャルエネルギー（one-electron potential energy）**とよびます。第7項 $\frac{e^2}{r_{12}}$ は、

電子1と電子2の“2個の電子”に関するポテンシャルエネルギーですので、**2電子ポテンシャルエネ**

**ルギー（two-electron potential energy）**そして、最後の $\frac{e^2}{R_{AB}}$ は、原子核同士の反発エネルギーで、**核間**

**反発エネルギー（nuclear-repulsion energy）**とよびます。

3-23式を電子が関係するエネルギー（全電子エネルギー（total electronic energy:  $E^{el}$ ）の部分と原子核のみに関する部分に分割します。

$$E = E^{el} + k \frac{e^2}{R_{AB}} \quad 3-24$$

$\frac{e^2}{R_{AB}}$ は、固定された $R_{AB}$ であり、単純に（古典力学的に）求めます。したがって、Schrödinger方程式

を解いて求める部分は $E^{el}$ です。

$$E^{el} = \frac{1}{2}mu_1^2 + \frac{1}{2}mu_2^2 + k \left( -\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \quad 3-25$$

水素分子は時間によって不変ですので時間不変な波動関数 $\varphi$ を求めます。水素原子（1電子）の場合、その波動関数 $\varphi$ は3-14式をみます。一方、 $\varphi$ は同時に電子1と2の状態を記述するものです。したがって、それぞれの電子の運動量を $p_1$ および $p_2$ としますと、3-26式に示す2つの方程式を同時に満たすはずで

$$\begin{aligned} \nabla_1^2 \varphi + \frac{1}{\hbar^2} p_1^2 \varphi &= 0 \\ \nabla_2^2 \varphi + \frac{1}{\hbar^2} p_2^2 \varphi &= 0 \end{aligned} \quad 3-26$$

$\nabla_1^2$ および $\nabla_2^2$ はそれぞれ電子1および2の座標に対するラプラシアンです。この2つの方程式の和は、

$$\nabla_1^2 \varphi + \nabla_2^2 \varphi + \frac{1}{\hbar^2} (p_1^2 + p_2^2) \varphi = 0 \quad 3-27$$

となります。

3-25式の運動エネルギー項をそれぞれの電子の運動量 $p_1$ および $p_2$ を用いて書き直します。

$$E^{electronic} = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) + k \left( -\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \quad 3-28$$

上式を、“ $p_1^2 + p_2^2 =$ ”の形に書き直します。

$$p_1^2 + p_2^2 = 2m \left\{ E^{el} - k \left( -\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \right\} \quad 3-29$$

この式を、3-28 式に代入します。

$$\nabla_1^2 \phi + \nabla_2^2 \phi + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ E^{el} - k \left( -\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \right\} \phi = 0 \quad 3-30$$

移行して、水素分子に関する Schrödinger 方程式、

$$H^{el} \phi = E^{el} \phi$$

$$H^{el} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + k \left( -\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \quad 3-31$$

が得られます。3-18 式と同じ形で、 $H$  の中身がちがうだけです。 $H$  をよくみると、電子の運動エネルギーに由来する部分 ( $T$ ) とポテンシャルエネルギーに由来する部分 ( $V$ ) からできています。

### 3. 6. 古典的エネルギー方程式から Schrödinger 方程式へ

時間独立型の Schrödinger 方程式の一般的形は、 $H\psi = E\psi$  で、 $H$  の中身だけが扱う系によって異なります。任意の系の Schrödinger 波動方程式を立てるには、次のような一般手順にまとめられます。

手順1：系のエネルギーを古典力学的に表現し、その全エネルギーを運動量（例えば  $p_x, p_y, p_z$ ）および座標 ( $x, y, z$ ) で表します。このように表現したエネルギー関数は（古典的）ハミルトン関数 ( $H$ ) とよばれます。

$$E \equiv H = T(p_x, p_y, p_z) + V(x, y, z) \quad 3-32$$

手順2：運動の各成分に対し

$$\begin{aligned} p_x &\rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ p_y &\rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \\ p_z &\rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad 3-33$$

また、座標に関しては恒等変換（そのまま）

$$\begin{aligned} x &\rightarrow x \\ y &\rightarrow y \\ z &\rightarrow z \end{aligned} \quad 3-34$$

を行います。

手順3： $E$  に対しては

時間に依存する系の場合は、

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad 3-35$$

時間に依存しない系の場合は、

$$E \rightarrow E \quad (\text{恒等変換}) \quad 3-36$$

とします。

\*\*\*\*\*

定常状態の場合エネルギーに関しては恒等変換 (3-36 式) となる理由はずきの考察からわかります。波動関数  $\psi(\mathbf{r}, t)$  は互いに独立事象のため  $\mathbf{r}$  の関数と  $t$  の関数との積に分離できます。

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}) e^{-i\alpha t} \quad 3-37$$

また、定常状態にある系では  $H$  には時間変数 ( $t$ ) が含まれていません（関数に演算の対象となる変数が含まれてないときは、定数とみなします）。したがって、 $H$  を作用させると、

$$H\phi(\mathbf{r}) e^{-i\alpha t} = e^{-i\alpha t} H\phi(\mathbf{r}) \quad 3-38$$

さらに、3-37 式に 3-35 式を適用し、さらに  $E = \hbar\omega$  より、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r})e^{-i\omega t} = \hbar\omega\phi(\mathbf{r})e^{-i\omega t} = E\phi(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \quad 3-39$$

となります。

$$e^{-i\omega t} H\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$$

時間の関数  $e^{-i\omega t}$  は消去でき、 $H\phi = E\phi$  となります。

\*\*\*\*\*

なお  $p_x^2$  は、

$$p_x^2 = p_x p_x \rightarrow -i\hbar p_x \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \equiv -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad 3-40$$

となります。

例として水素原子の Schrödinger 方程式を求めてみましょう。水素原子の古典的モデルでは陽子の周りを電子が廻っていると考えられます。陽子の質量は電子のその約 1836 倍ですから電子運動を考えた場合、陽子は止まっているという近似が成り立ちます (Born-Oppenheimer 近似)。したがって陽子の運動は考えないので、省略します (0 とします)。E の古典的表現は、陽子を座標の中心に置いて電子の質量および速度を  $m$  および  $u$  とすれば、

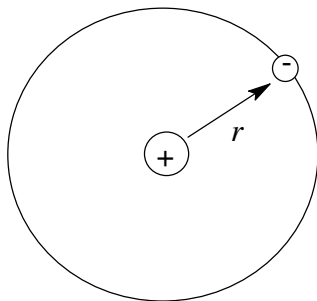


図 3-3. 水素原子の古典的モデル

$$E = \frac{m}{2} (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) - k \frac{e^2}{r} \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad 3-41$$

となります。  $p = mu$  を用いハミルトン関数表示は

$$E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - k \frac{e^2}{r} \quad 3-42$$

3-32~3-36 式等の操作を行い、ハミルトニアン ( $H$ )

$$H \equiv \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - k \frac{e^2}{r} \quad \left( \equiv \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - k \frac{e^2}{r} \right) \quad 3-43$$

を得ます。したがって水素原子に対する Schrödinger 波動方程式は

$$H\phi = E\phi$$

となり、 $H$  は 3-42 式に示す内容となります。

### 3. 7. 一般系の Schrödinger 方程式

一般的な  $N$  個の原子核と  $n$  個の電子からなる系を考えましょう。3-32 式に対応する古典力学的全エネルギー ( $E$ ) は、

$$E = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N M_A U_A^2 + \frac{m}{2} \sum_{i=1}^n u_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n k \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n k \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^N k \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 3-44$$

で表されます。

Born-Oppenheimer 近似を導入すると、原子核の運動項 (右辺の第 1 項) は 0 となります。また、原子核間反発エネルギーは古典的に求めます。

$$E = E^{el} + \sum_{A>B}^N k \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 3-45$$

$$E^{el} = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^n u_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n k \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n k \frac{e^2}{r_{ij}}$$

つぎに、 $E^{el}$  を電子の運動量を用いて古典的ハミルトン関数 ( $\mathbf{H}^{el}$ ) に変換します。

$$\mathbf{H}^{el} = -\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n p_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n k \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n k \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 3-46$$

3-33~3-36 式の手順でハミルトニアンへ変換し、

$$H^{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n k \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n k \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 3-47$$

を得ます。Schrödinger 方程式は、このハミルトニアンを用いて、 $E^{el}\Psi^{el} = H^{el}\Psi^{el}$  となり、これを解いて  $E^{el}$  を求め、核間反発エネルギーを加えて全エネルギーを得ます。具体的計算方法は後章で説明します。

ところで、4-47 式の右辺は、電子の運動エネルギーに関する演算子とクーロンエネルギー（ポテンシャルエネルギー）に関する演算子の和からなっています。

$$H = T + V \quad 3-48$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad 3-49$$

$$V = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n k \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n k \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 3-50$$

分子のハミルトニアンはこのように  $T$  と  $V$  に分けることができます。

### 3. 8. 原子単位系の導入

一般的系のハミルトニアン (3-47 式) 式は複雑に見えますので、原子単位という特殊な単位系 (“1. 1. 物理量と単位” を参照) を導入します。原子単位には、長さの単位として、水素原子の原子核から電子の最大分布までの距離 ( $a_0$ : Bohr 半径といいます)、電子の質量  $m$ 、電荷素量 (電子の電荷)  $e$ 、プランクの定数  $\hbar$ 、これらのすべてを 1(au) とする単位系です。そうすることで、分子の Schrödinger 方程式に含まれる、プランクの定数、電子の質量、電荷は (見掛け上) 消えます。

$$1au = a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.529167 \times 10^{-10} m \quad 3-51$$

電荷の原子単位 (au) (電子の電荷)

$$1au = e = 1.60219 \times 10^{-19} C \quad 3-52$$

エネルギーの原子単位 (au) (エネルギーの au を Hartree (hartree) とも記します。)

$$1au = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 4.35942 \times 10^{-18} J \quad 3-53$$

それらを用いると、3-47 式は、

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad 3-54$$

のように単純化されます。後に述べる分子軌道の計算には、3-54 式が用いられます。

### 3. 9. どのようにして波動関数から物理量をもとめるか

波動関数が得られたとします。それをもとに物理量を求める方法を説明します。Schrödinger 方程式 ( $E\psi = H\psi$ ) の両辺に  $\psi$  (一般的には  $\psi$  の複素共役関数である  $\psi^*$ ) を掛けます。



$$(\psi^* E \psi =) \psi^* \psi E = \psi^* H \psi \quad 3-55$$

$E$ は定数ですので、上式の $\psi^* E \psi$ は $\psi^* \psi E$ と書き直すことができます。(もちろん、右辺の $\psi^* H \psi$ は $\psi^* \psi H$ と書き直すことができません。)

両辺を体積素片 ( $d\tau$ ) で全空間にわたって積分します。

$$\int E \psi^* \psi d\tau = E \int \psi^* \psi d\tau = E = \int \psi^* H \psi d\tau \quad 3-56$$

上式では、 $\int \psi^* \psi = 1$  (2-10 式) を利用しています。

3-56 式で、 $H = T + V$  を代入すると、

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau = \int \psi^* (T + V) \psi d\tau = \int \psi^* T \psi d\tau + \int \psi^* V \psi d\tau = \langle T \rangle + \langle V \rangle \quad 3-57$$

のようにあらわされます。 $E$ は $\langle T \rangle$ と $\langle V \rangle$ の和となり、それぞれ運動エネルギー期待値、ポテンシャルエネルギー期待値とよびます。

すでに述べましたように電子の存在位置は確定できないので存在確率としてあらわします。電子に関する物理量も統計的な量すなわち期待値として与えられます。つまり、何度か測定を繰り返し平均すると $\langle T \rangle$ や $\langle V \rangle$ が得られるということです。統計的な量であることを示すため“ $\langle \rangle$ ”でくくります。

波動関数 ( $\Psi$ ) から物理量は、対応する演算子の期待値として求めます。たとえば、運動エネルギーを求める場合、3-49 式、ポテンシャルエネルギーは 3-50 式が対応する演算子です。一般に求める物理量  $U$  の演算子が  $\tilde{U}$  であるとすると、物理量  $U$  は期待値 $\langle U \rangle$ として、

$$\langle U \rangle = \int \Psi^* \tilde{U} \Psi d\tau \quad 3-58$$

を計算して求めます。

### 3. 10. 固有値と期待値

Schrödinger 方程式 ( $E\Psi = H\Psi$ ) は固有値問題で  $E$ は固有値であることを述べました。ここで、定常状態における固有値と期待値との性質について考えてみましょう。

一般に量子力学で得られる物理量は確率として与えられます。例えば、水素原子の電子分布は原子核から  $a_0$  の距離で最大の確率で存在しますが、それ以外の距離でもある確率で電子は存在します。極端なことをいえば、原子核から $\infty$ の距離であっても電子の存在確率は完全には 0 ではありません。期待値とはそのような性質のものなのです。しかし確定した値を与える例があります。それが固有値です。

定常状態の系は時間を含まない Schrödinger 方程式で表されます。不確定性関係は、 $\Delta p \Delta x \approx \hbar$  であるので、 $E = cp$ ,  $x = ct$  (位置の座標は、光速度  $c$  で表される!) を代入すると不確定性関係のもう一つの表現、

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar \quad 3-59$$

が得られます。なぜなら、

$$E = cp \quad \rightarrow \quad \Delta E = c \Delta p$$

$$x = ct \quad \rightarrow \quad \Delta x = c \Delta t$$

を $\Delta p$ と $\Delta x$ に代入してみてください。

“時間を含まない”ということは時間に関する誤差が無限大 ( $\Delta t = \infty$ ) であることに相当します。したがって、3-59 式より、 $\Delta E = 0$  つまり曖昧さが無いということになります。 $E$ に曖昧さが無いとは確定した値を持つことを意味します。水素原子の最も低い原子軌道のエネルギーは  $4.359748 \times 10^{-18} \text{ J}$  です。

どのような原子軌道も決まったエネルギー値を有しますが、その理由は、原子軌道は定常状態の波動関数でエネルギーは固有値であるためです。

固有値が確定値である理由は、電子の波動の性質に由来します。決まった環境では決まった振動数の波のみしか存在できません。ギターのコイルを連想してください。弦の太さと長さとの強さを決定すれば決まった振動数(波長)の波が振動します。それらの波は、基準音の振動数の2倍、3倍・・・というようにその弦には決まった振動数の波しか存在できません。これと同じように、陽子の数で決められた原子核の周りに存在できる電子の波のは限定され、それから少しでもはずれた振動数の電子の波は存在しないのです。波の振動数はエネルギーですので ( $h\nu$ ) そのエネルギーは確定した値となるのです。

電子エネルギーは、

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle \quad 3-60$$

で表され、 $\langle T \rangle$ および $\langle V \rangle$ は、それらの和は確定値をとるが、各成分は確定した値ではないということです。

$E$ を電子の座標  $r$  で微分します（エネルギーを座標で微分すると“力”になります）。

$$\frac{\partial E}{\partial r} = \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial r} + \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial r} \quad 3-61$$

$E$ は確定値（一定）です（微分は0です）ので、

$$\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial r} + \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial r} = 0 \quad 3-62$$

となり、この関係を満たしながら電子は行動（運動）することになります。3-62式の関係から、運動エネルギーによる力  $\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial r}$  とポテンシャルエネルギーによる力  $\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial r}$  が常に釣り合っていることがわかります。